

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

KAWABE, YASUMASA, et al.

Appln. No.: 09/295,329

Filed: April 21, 1999

For: POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION



Group Art Unit: 1752

Examiner:

Handwritten: #4
D. G.
9-13-99

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Handwritten signature: Mark Boland

Mark Boland

Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan Hei. 10-112219
Japan Hei. 10-229792
Japan Hei. 10-229793
Japan Hei. 10-250050

Date: August 20, 1999

Handwritten/Stamped: TO: 1752 (1752)
1752 (1752)
1752 (1752)

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 9月 3日

出 願 番 号

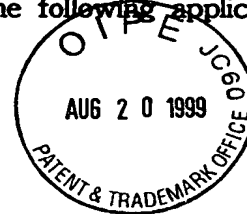
Application Number:

平成10年特許願第250050号

出 願 人

Applicant (s):

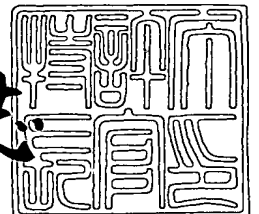
富士写真フイルム株式会社



1999年 6月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3046172

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-28941-1

【提出日】 平成10年 9月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038

【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 河辺 保雅

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 佐藤 健一郎

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 青合 利明

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073874

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第112219号

【出願日】 平成10年 4月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、

(B) 活性光線の照射により酸を発生する化合物、

(C) 含窒素塩基性化合物、並びに

(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 有橋環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、

(B) 活性光線の照射により酸を発生する化合物、

(C) 含窒素塩基性化合物、

(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤、並びに

(E) 溶剤

を含有し、(C) に対する (B) の重量割合 $((B)/(C))$ が 5～300 の範囲であり、(D) に対する (A) の重量割合 $((A)/(D))$ が 500～20000 の範囲であることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 分子量が 2000 以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 前記低分子酸分解性化合物の含有量が、固型分 100 重量部に対して 0.5～20.0 重量部の割合であることを特徴とする請求項 3 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 (B) の化合物がオニウム塩であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 (C) の含窒素塩基性化合物が有機アミンであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項7】 (E)の溶剤が、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル及び2-ヘプタノンの中から選択される少なくとも1種を全溶剤中70重量%以上含有することを特徴とする請求項2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項8】 活性光線が220nm以下の波長の遠紫外光であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性樹脂組成物に関するものであり、特にArFエキシマレーザを用いる半導体素子の微細加工に好適用いられるポジ型感光性樹脂組成物である。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。

そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。

例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザー(248nm)が露光光源として実用化され、更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的

として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザー(193 nm)、F₂エキシマレーザー(157 nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトリソ材料-U L S Iに向けた微細加工-」、ぶんしん出版、1988年)。

【0003】

特にArFエキシマレーザーが次世代の露光技術として位置づけられ、ArFエキシマレーザー露光用の高感度、高解像力、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。

従来のi線及びKrFエキシマレーザー露光用のレジスト材料としては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えばノボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増幅型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香環はArFエキシマレーザー光の波長域でほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかった。

【0004】

レジストの透明性の問題点の解決策の一つとして芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えばポリメチルメタクリレートを用いればよいことが知られている(J.Vac.Sci. Technol., B9, 3357(1991))。しかしながら、このようなポリマーは、十分なドライエッチング耐性が望めないことから実用できない。このようにArFエキシマレーザー露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性の向上と高いドライエッチング耐性を両立させることが最大の課題とされている。

そこで、芳香環の代わりに脂環式炭化水素基を含有するレジストが芳香族基と同様のドライエッチング耐性を示し、且つ193 nmの吸収が小さいことがProc. SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に研究されるようになった。

【0005】

元来、脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195542号、特開平1-217453号、特開平2-59751号で

はノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。

さらに、特開平5-80515号ではノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が開示され、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515、特開平7-234511号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221526号では、有橋環式炭化水素基を有する炭素数7~12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ [5. 2. 1. 02.6] デカンジメチレン基、トリシクロ [5. 2. 1. 02.6] デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジイル基、が開示され、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、ノルボニル基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。

【0006】

さらに特開平9-325498号にはシクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が開示され、さらに特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、WO97-33198、EP794458、EP789278号にはジシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基又はメンチル誘導体基を有する化合物が好ましいことが開示されている。

【0007】

上記のようなレジスト性能とは別に、リソグラフィプロセスに起因する欠陥(空隙)の発生が歩留まり低下の大きな要因の一つになっており、最近、特に重要な問題となっている。

例えば、現像欠陥は、一般に液盛り時の気泡と現像液中の溶存気体によるマイクロバブルが一因となり欠陥を発生させると言われており(平野ら;第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-9(1996))、ウェファーが大口径化し、現像液の吐出量が増加するに従って、さらに気泡対策が重要となっている。これらの気泡対策として、ソフトに現像液が吐出されるような装置上の改良(サイエンスフォーラム

社出版,ULSI製造コンタミネーションコントロール技術,41(1992)、参照)や溶存気体の脱気機構の付加により気泡の低減の試みがなされているものの十分満足できるレベルではない。

また、現像欠陥を低減するために、現像液中にノニオン系の界面活性剤を添加し、現像液の濡れ性を向上させ気泡脱離を促進する工夫やノボラック系のレジスト中の界面活性剤の種類と添加量を最適化することで親和性を向上させる試みがなされてきた(薄島ら;第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-7(1996))。

ところが、非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学増幅系レジストの現像欠陥を低減するためには、これらの方法では十分でないばかりか、むしろ、逆効果になる場合さえあり、現像欠陥を低減するためにどのように対処しているのか、これまで全く改良の指針がなかった。しかも現像欠陥を低減するために、レジストの親和性を向上させると残膜率やプロファイルが劣化する傾向があり両立化が極めて困難であった。

【0008】

さらに、従来の芳香族系のポリマーを用いたKrF用ポジ型化学増幅系レジストでは、例えばProoc.SPIE 1672,46,(1992)、Prooc.SPIE 2438,551,(1995)、Prooc.SPIE ,2438,563(1995)、Prooc.SPIE 1925,14,(1993)、J.Photopolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,535(1995)、J.Photopolym.Sci.Tech.Vol.5.No.1,207(1992)、J.Photopolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,561(1995)、Jpn.J.Appl.Phys.33,7023(1994)等に報告されているように、露光から熱処理(PEB)までの放置時間が長くなるに従い、発生した酸が拡散したり、また、雰囲気中の塩基性不純物によりレジスト表面部の酸が失活してしまい、感度や現像後のレジストパターンのプロファイルや線幅が変化してしまうという問題があった。

これらを解決する手段として、芳香族系のポリマーを用いた化学増幅系レジストにアミンを添加する技術が、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平

7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に多く開示されており公知である。

【0009】

しかしながらこれらのアミンを環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたA r F用の化学増幅系レジストに添加すると確かに、芳香族系のポリマーを用いた場合と同様、感度変化や現像後のレジストパターンのプロファイル変化や線幅変化に対して効果があるものの、前記現像欠陥が極めて劣る結果となりその対策が望まれていた。

【0010】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、露光光源として、深紫外線、特にA r Fエキシマレーザー光を用いた場合、残膜率、レジストプロファイルが優れるとともに、現像欠陥の問題を生じないポジ型感光性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の更なる目的は、露光光源として、深紫外線、特にA r Fエキシマレーザー光を用いた場合、残膜率、レジストプロファイル、解像力、感度、現像性など画像性能が優れるとともに、現像欠陥の問題を生じないポジ型感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、脂環式炭化水素骨格構造単位を含む重合体、光酸発生剤、含窒素塩基性化合物、並びにフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を組み合わせることによって目的が達成されることを知り本発明に至った。

即ち、本発明は下記の構成の発明であり、上記目的が達成される。

- (1) (A) 環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、
- (B) 活性光線の照射により酸を発生する化合物、

- (C) 含窒素塩基性化合物、並びに
 - (D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤
- を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【0012】

- (2) (A) 有橋環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、
 - (B) 活性光線の照射により酸を発生する化合物、
 - (C) 含窒素塩基性化合物、
 - (D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤、並びに
 - (E) 溶剤
- を含有し、(C) に対する (B) の重量割合 $((B)/(C))$ が 5～300 の範囲であり、(D) に対する (A) の重量割合 $((A)/(D))$ が 500～20000 の範囲であることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【0013】

- (3) 分子量が 2000 以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物をさらに含有することを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載のポジ型感光性樹脂組成物。
- (4) 前記低分子酸分解性化合物の含有量が、固型分 100 重量部に対して 0.5～20.0 重量部の割合であることを特徴とする前記 (3) に記載のポジ型感光性樹脂組成物。
- (5) (B) の化合物がオニウム塩であることを特徴とする前記 (1)～(4) のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。
- (6) (C) の含窒素塩基性化合物が有機アミンであることを特徴とする前記 (1)～(5) のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0014】

- (7) (E) の溶剤が、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル及び 2-ヘプタノンの中から選択される少なくとも 1

種を全溶剤中70重量%以上含有することを特徴とする前記(2)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(8) 活性光線が220nm以下の波長の遠紫外光であることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0015】

【発明の実施の形態】

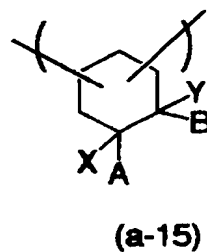
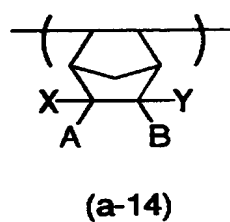
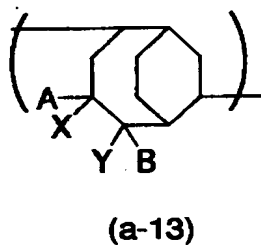
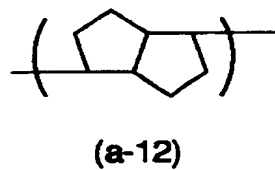
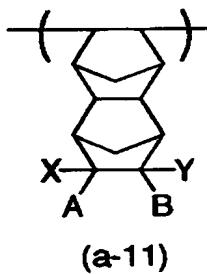
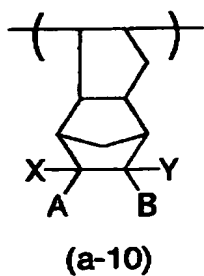
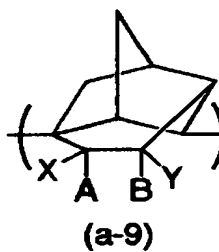
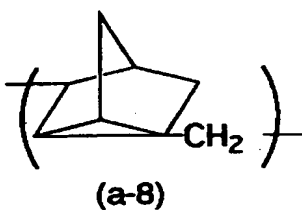
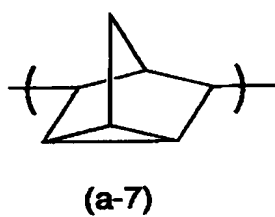
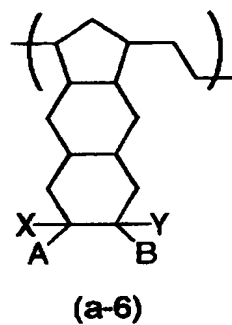
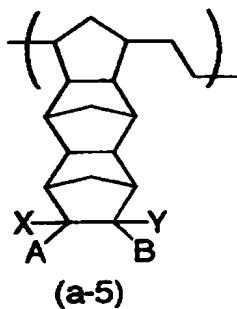
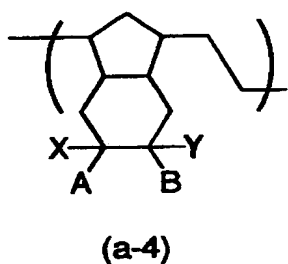
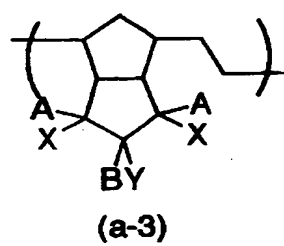
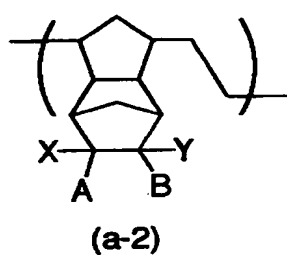
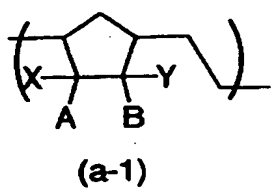
以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

まず、本発明における(A)環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する、酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる重合体としては、従来知られているものを用いることができるが、その重合体の具体例としては、例えば下記(a-1)～(a-15)で表されるような主鎖に環状脂肪族炭化水素骨格単位を有し、酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)を有する重合体や、側鎖に環状脂肪族炭化水素骨格を有する下記(b-1)～(b-8)で表される繰り返し単位と、酸分解性基を有する重合体を挙げることができる。

また、下記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-8)で表される構造単位等の環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する構造単位は、本発明の関わる重合体には必須であるが、下記(c-1)～(c-4)で表される構造単位を共重成分として含んでもよい。

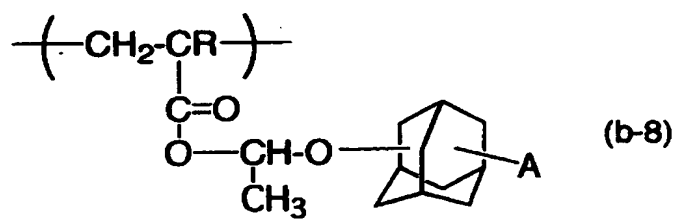
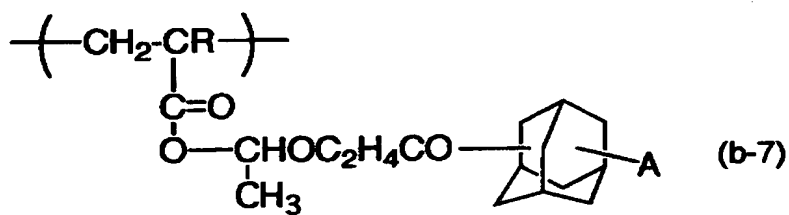
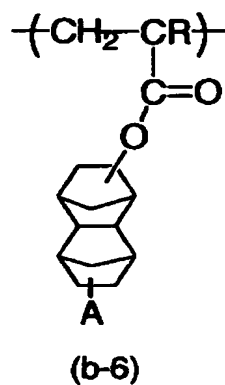
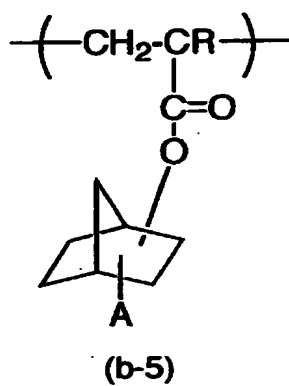
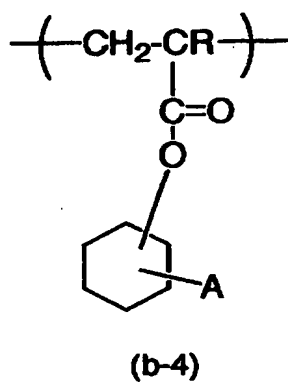
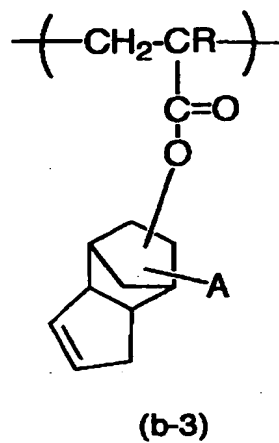
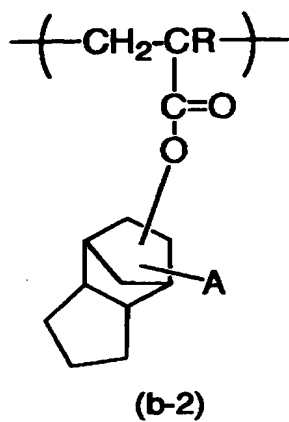
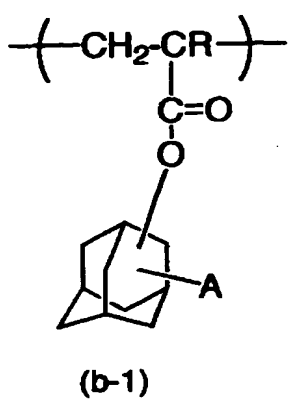
【0016】

【化 1】



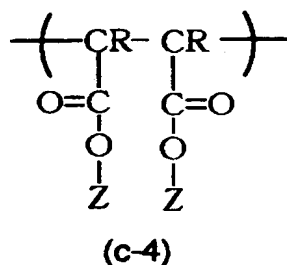
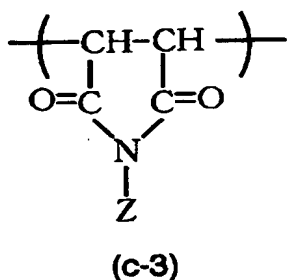
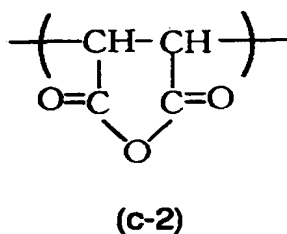
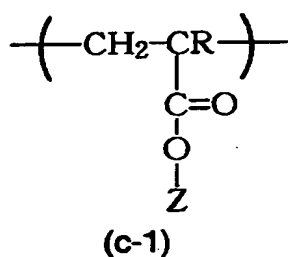
【0017】

【化 2】



【0018】

【化 3】



【0019】

前記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-8)で表される構造単位において、A、Bは各々独立に水素原子、水酸基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、炭素数が1～10個の置換もしくは非置換の、アルキル基、アルコキシ基又はアルケニル基を表し、AとBとが結合して環を形成してもよい。X、Yは、各々独立に酸の作用により分解する基を表す。

前記式(b-1)～(b-8)、(c-1)～(c-4)においてRは水素原子、メチル基等の炭素数1～3個のアルキル基を表す。Zは水素原子、炭素数が1～10の置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基もしくは酸の作用により分解する基を表す。)

【0020】

上記において、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

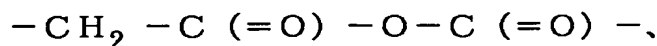
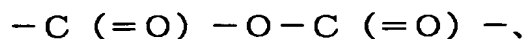
炭素数が1～10個のアルキル基としては、置換されていてもよい、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シク

ロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

炭素数が1～10個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

炭素数が2～10個のアルケニル基としては、アリル基、ビニル基、2-プロペニル基等が挙げられる。

AとBとが結合して形成する環としては、AとBが結合して



等を形成して環となったものが挙げられる。

【0021】

酸の作用により分解する基としては、 $-(CH_2)_n-COOR_a$ 基もしくは $-(CH_2)_n-OCOR_b$ 基が挙げられる。ここで R_a は、炭素数2～20個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、*t*-ブチル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基等が挙げられる。 R_b としては、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルコキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキシロキシエチル基を表す。 n は0又は1を表す。

【0022】

上記各基における更なる置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

本発明においては、重合体(A)に含有する環状脂肪族炭化水素骨格としては、有橋構造を有するものが好ましい。これにより、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。このような有橋環状脂肪族炭化水素骨格を有する繰返し単位としては、上記(a-2)から(a-14)、(b-1)～(b-3)、(b-5)から(b-8)で示される繰返し単位が挙げられる。

【0023】

上記式(a-1)～(a-6)で示される構造単位からなる重合体(A)は、

例えば環状オレフィン類をメタセシス触媒の存在下、有機溶媒中、あるいは非有機溶媒中で開環重合し、引き続き水素化することによって得られる。開環(共)重合は、例えばW.L.Truettら;J.Am.Chem.Soc.,82,2337(1960)、A.Pacreau;Macromol.Chem.,188,2585(1987)、特開昭51-31800号、特開平1-197460号、特開平2-42094号、EP-0789278号等に記載の合成方法により容易に重合できる。ここで用いられるメタセシス触媒としては、例えば高分子学会編:高分子の合成と反応(1),共立出版p375-381(1992)、特開昭49-77999号に記載の化合物、具体的にはタングステン及び又はモリブデン系などの遷移金属のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物又はこれらと第三成分とからなる触媒系を挙げることができる。

【0024】

上記タングステン及びモリブデン化合物の具体例としては、五塩化モリブデン、六塩化タングステン及びタングステンオキシテトラクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノブトオキサイド及びトリエチルアルミニウム-水(モル比1:0.5)が挙げられる。開環重合をおこなうにあたり、上記タングステン又はモリブデン化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モル以上が好ましい。

触媒の重合活性等を向上させるための第三成分としては、水、過酸化水素、酸素含有有機化合物、チッソ含有有機化合物、ハロゲン含有有機化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、金属含有有機化合物が挙げられ、タングステン又はモリブデン化合物1モルに対して5モル以下の割合で併用される。単量体に対する触媒の使用割合は、それらの種類にもよるが通常、単量体100モルに対して0.1~20モルの割合で使用される。

【0025】

開環(共)重合における重合温度は-40℃~+150℃が好ましく、不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。使用される溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素;シクロペンタン、シクロヘキサン等

の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系化合物が挙げられる。

【0026】

このような開環(共)重合により得られた重合体を水素化することにより、本発明に用いられる重合体(A)が得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられている不均一触媒あるいは均一触媒を使用することができる。

不均一触媒としては、例えばパラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。また均一触媒としては、例えばナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウム触媒を挙げることができる。

これらの触媒のうち、不均一触媒は、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色しないので好都合である。

【0027】

水素化反応は、常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガス雰囲気下において、0～200℃、好ましくは20～180℃で行うことができる。水素添加率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。水素添加率が50%未満の場合には、レジストの熱安定性や経時安定性を悪化させるので好ましくない。

【0028】

上記式(a-7)～(a-15)で示される構造単位からなる重合体は、例えばフリーラジカル重合開始剤の有効量の存在下に、環状脂肪族炭化水素モノマーのラジカル(共)重合により合成できる。具体的には、J.Macromol.Sci.Chem.A-5(

3)491(1971)、同A-5(8)1339(1971)、Polym.Lett.Vol.2,469(1964)、USP3143533号、USP3261815号、USP3510461号、USP3793501号、USP3703501号、特開平2-146045号記載の方法により合成できる。

ラジカル(共)重合に用いられる好ましい開始剤は2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)や過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル等を挙げることができる。開始剤の濃度は、単量体の総重量に対して、通常0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。重合温度は広範囲に変えられ、通常室温~250℃の範囲、好ましくは40~200℃の範囲、さらに好ましくは60~160℃の範囲で重合が行われる。

【0029】

重合もしくは共重合は、有機溶剤中で行なうのが好ましい。所定の温度で単量体を溶解し、また生成重合体をも溶解する溶剤が好ましい。好ましい溶剤は共重合する単量体の種類によっても変わるが、例えばトルエン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル等の脂肪族；芳香族エステル類；テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル類を挙げることができる。

所定時間反応後、得られた重合体と未反応の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。

【0030】

(b-1)~(b-8)の構造単位を有する重合体、あるいは共重合成分(c-1)~(c-4)を含むものは、フリーラジカル開始剤の有効量存在下でラジカル(共)重合により合成できる。

重合体(A)中、環状脂肪族骨格を有する構造単位の含有量は、全構造単位の10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。

また、重合体(A)中、酸分解性基を有する構造単位の含有量は、全構造単位の10~90モル%であり、好ましくは15~85モル%、更に好ましくは20~80モル%である。

また、本発明に用いられる重合体中、(c-1)~(c-4)で表される単位等の他の共重合成分の含有量は全単量体の繰り返し単位中3~60モル%が好ま

しく、より好ましくは5～55モル%、更に好ましくは10～50モル%である。

【0031】

重合体(A)は、重量平均分子量が1500～100000の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2000～70000の範囲、特に好ましくは3000～50000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッチング耐性、耐熱性、基板との密着性が不十分であり、分子量が100000を越えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。また、分子量分布(M_w/M_n)は好ましくは1.0～6.0、より好ましくは1.0～4.0であり小さいほど耐熱性、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。また、未反応のモノマーが残存するとドライエッチング耐性が劣化したり、レジスト膜の透過率が低下するので好ましくない。未反応のモノマーは、重合体中2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

なお、重合体(A)の重量平均分子量及び分子量分布(M_w/M_n)は、屈折率検知器をつけたゲルパーミエーションクロマトグラフィーで、ポリスチレン換算値として測定される。

【0032】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、重合体(A)の含有量は、固形分換算で、50～99.7重量%、好ましくは70～99重量%である。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、重合体(A)以外に、必要により他のポリマーを含有することができる。他のポリマーの含有量は、重合体(A)100重量部あたり、好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下、更に好ましくは10重量部以下、特に好ましくは5重量部以下である。

【0033】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物が含有することができる上記他のポリマーとして、本発明の脂環式ポリマーと相溶するものであればよく、ポリp-ヒドロキシエチレン、水素化ポリp-ヒドロキシエチレン、ノボラック樹脂等を挙げることができる。

【0034】

次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される(B)活性光線の照射によ

り分解して酸を発生する化合物(以下、「(B) 光酸発生剤」ともいう)について説明する。

本発明で使用される(B) 光酸発生剤の例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、又は紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線、イオンビームなどにより酸を発生するマイクロフォトレジストで公知の光酸発生剤及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

なお、本発明においては、活性光線は、上記した如く放射線を包含する広い概念で用いられる。

【0035】

(B) 光酸発生剤は、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる後述の有機溶剤に溶解するものであれば特に制限されないが、220nm以下の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましい。また、単独でもしくは2種以上を組み合わせて用いてもよく、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。

【0036】

使用可能な(B) 光酸発生剤の例としては、例えばJ.Org.Chem.Vol.43,N0.15, 3055(1978)に記載のトリフェニルスルホニウム塩誘導体及び特願平9-279071号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩)も用いることができる。

オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0037】

また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-1210960号で示される

ジアゾジスルホン類やジアゾケトスルホン類、特開昭64-18143号、特開平2-245756号に記載のイミノスルホネート類、特開平2-71270号に記載のジスルホン類も好適に用いることができる。更に、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も用いることができ、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27120号記載の2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、及びN-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類、さらにはJ. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 7, No. 3, 423 (1994)に記載のスルホニウム塩なども好適に用いることができ、単独でもしくは2種以上の組み合わせで用いられる。

これらの光酸発生剤のうち、特にオニウム塩がレジストの感度、解像力の点で良好であり、好ましく用いられる。

【0038】

これらの(B)活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物の含有量は、感光性樹脂組成物の全重量(固形分)を基準として、通常0.001~40重量%、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.5~10重量%である。(B)光酸発生剤の量が0.001重量%より少ないと感度が低くなり、40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎプロファイルの劣化やプロセスマージン、特にバークマージンが狭くなり好ましくない。

【0039】

次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される(C)含窒素塩基性化合物について説明する。(C)含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。

例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-2

57282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

【0040】

含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクトート、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。

これらの中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機アミンが好ましい。

【0041】

(C) 含窒素塩基性化合物の含有量は、感光性樹脂組成物(固形分) 100重量部に対し、通常、0. 001~10重量部、好ましくは0. 001~5重量部、より好ましくは0. 001~0. 5重量部である。0. 001重量部未満では(C)成分の添加効果が十分得られない。一方、10重量部を越えると感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。(C)塩基性化合物は、1

種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0042】

本発明においては、前記(B)光酸発生剤と(C)含窒素塩基性化合物の組成物中の混合重量比((B)/(C))は5~300の範囲であることが好ましく、より好ましくは10~200の範囲である。この範囲にすることにより、レジスト感度、解像力がより良好となり、露光後の引き置きによるパターンの線幅依存性(PED依存性)が軽減できる。即ち、上記(B)と(C)の混合重量比にすることにより、レジスト感度、解像力、PED依存性が両立化する。

【0043】

次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される(D)フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤について説明する。

本発明の感光性樹脂組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子とケイ素原子含有界面活性剤のいずれか、あるいはこれらを二種以上を含有することができる。

これらの(D)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0044】

(D)界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常0.001重量部~2重量部、好ましくは0.003重量部~0.10重量部である。

これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いること

ができる。

【0045】

また、本発明においては、組成物中の(D)界面活性剤に対する(A)重合体の重量割合((A)/(D))が500~20000の範囲であることが好ましく、より好ましくは1000~15000の範囲である。この割合とすることにより、現像性や線幅再現性が向上し、塗布膜厚の均一性が良好となる。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物が、前記の現像欠陥に対しなぜ特異的に優れるのかはよくわかっていないが、(C)含窒素塩基性化合物と特定の(D)界面活性剤の組み合わせにより発現したものと思われる。例えば(C)含窒素塩基性化合物と本発明以外の界面活性剤の組み合わせ、例えばノニオン系の界面活性剤などとの組み合わせでは、プロファイル等の画像性能が不十分である。

【0046】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物を含むことができる。

例えばProc.SPIE,2724, 355(1996)、特開平8-15865号、USP5310619号、USP-5372912号、J.Photopolym.Sci.,Tech.,Vol.10,No.3,511(1997))に記載されている酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体、アビエチン酸誘導体等の脂環族化合物、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物を上記低分子酸分解性化合物として用いることができる。

さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1, 2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

本発明の感光性樹脂組成物に上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その含有量は感光性樹脂組成物の100重量部(固形分)を基準として、通常0.5~50重量部の範囲で用いられ、好ましくは0.5~40重量部、更に好ましくは0.5~30重量部、特に好ましくは0.5~20.0重量部の範囲で使用される。

これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると、前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性が改良される。

【0047】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要に応じて、さらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含むことができる。

【0048】

本発明で利用できる現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類又はカルボキシ基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、スルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。

これらの溶解促進性化合物の配合量としては、組成物全重量(固形分)に対して、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。

【0049】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類；アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0050】

本発明の感光性樹脂組成物の塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で、ノニオン系界面活性剤を併用することができる。

併用できるノニオン系界面活性剤として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチ

レンソルピタンモノステアレート、ソルピタンモノラウレート等が挙げられる。

【0051】

また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノン、アントラキノン、1,2-ナフトキノン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0052】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05 μ m~0.2 μ m程度のフィルターで濾過することによって溶液として調製される。ここで使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは組み合わせて用いられる。これらの溶剤のうち、前記組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性などの観点より、特に乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノンから選択される少なくとも1種の溶剤を全溶剤中70重量%以上含有することが好ましい。

また、溶媒に含まれる水分はレジスト性能に影響するため、少ない方が好まし

い。

【0053】

さらに本発明の感光性樹脂組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

【0054】

本発明の感光性樹脂組成物を基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、プリベーク（露光前加熱）し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB（露光後ベーク）を行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げられる。また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれていてもよい。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化処理されていてもよい。適当な疎水化処理剤としては、例えば1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）などが挙げられる。

【0055】

基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1～10 μ mの範囲が好ましく、ArF露光の場合は、約0.1～1.5 μ m厚が推奨される。

基板上に塗布されたレジスト膜は、約60～160℃の温度で約30～300秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残留溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、感光性樹脂組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

【0056】

プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F₂エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ましい。

露光後ベークは酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後ベークは先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60～160℃、好ましくは約90～150℃である。

【0057】

本発明の感光性樹脂組成物の現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAH)、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

【0058】

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適当量添加しても使用することができる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

【0059】

【実施例】

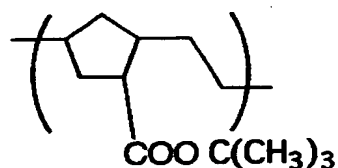
以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

合成例 1 (重合体 A の合成)

特開平 9-244247 号公報、第 4 例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体の水素化物(繰り返し構造単位を下記する)を、EP0789278 号明細書記載の方法に従って合成した。(重量平均分子量 22000)

【0060】

【化 4】



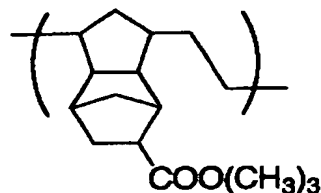
【0061】

合成例 2 (重合体 B の合成)

特開平 9-244247 号公報、第 1 例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体の水素化物(繰り返し構造単位を下記する)を EP0789278 号明細書記載の方法に従って合成した。(重量平均分子量 17000)

【0062】

【化 5】



【0063】

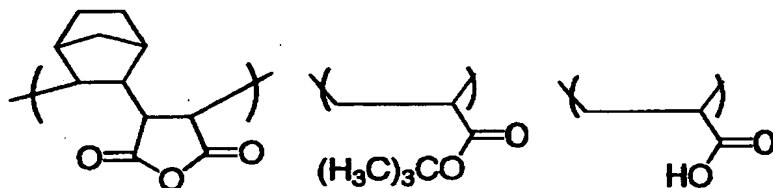
合成例 3 (重合体 C の合成)

ノルボルネン、無水マレイン酸、アクリル酸 t-ブチル及びアクリル酸の共重合体(繰り返し構造単位を下記する)を特開平 10-10739 号公報、第 7 例に記載の方法に従って合成した。(重量平均分子量 17000、各繰り返し単位の

モル比 50/25/25)

【0064】

【化6】



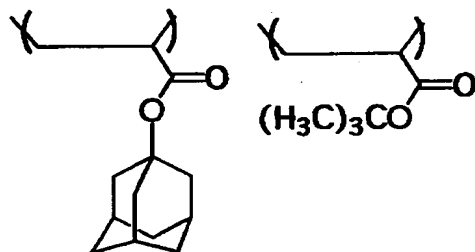
【0065】

合成例4 (重合体Dの合成)

メタクリル酸アダマンチルとアクリル酸t-ブチルの共重合体(繰返し構造単位を下記する)を特開平7-234511号公報、第1例に記載の方法に従って合成した。(重量平均分子量5000、各繰返し単位のリモル比58/42)

【0066】

【化7】



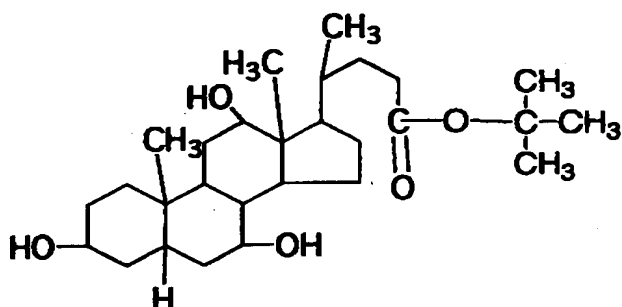
【0067】

合成例5 (酸分解性低分子化合物aの合成)

コール酸122.7g (0.3モル) とチオニルクロライド120mlの混合物を1時間還流した。過剰のチオニルクロリドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン150mlに溶かし、カリウム-t-ブシトキシド40g (0.35モル) を徐々に加え、反応混合物を6時間還流した後、冷却し、水中に注いだ。得られた固体を濾過して集め、水で洗い減圧下で乾燥した。この粗製物をn-ヘキサンで再結晶し70%の収率でコール酸-t-ブチル(下記式)を得た。

【0068】

【化 8】



【0069】

実施例 1～6、比較例 1～5

(感光性樹脂組成物の調製)

感光性樹脂成分を調製するに当たって、表 1 に記載した成分、即ち、合成例 1～4 で合成した重合体 A、B、C、D、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート (PAG-1)、合成例 5 で合成した酸分解性低分子化合物(化合物 a)、含窒素塩基性化合物、界面活性剤、及び溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの各成分を用いた。表 1 で点線が付されているものは、その成分を用いなかったことを意味する。

各成分を混合後、0.1 μ m のテフロンフィルターにより濾過して感光性樹脂組成物を調製した。

用いられた場合の各成分の量は、下記の通りである。

重合体 A, B, C, D	10 g
光酸発生剤	0.06 g
酸分解性低分子化合物	0.25 g
含窒素塩基性化合物	0.04 g
界面活性剤	0.05 g
溶剤	57.4 g

このように調製された感光性樹脂組成物につき、下記方法により現像欠陥数及びレジストの画像性能を評価した。現像欠陥数の評価結果を表 2 に、画像性能の評価結果を表 3 に示した。

【0070】

(現像欠陥数の評価方法)

(1) 現像欠陥数-I

感光性樹脂組成物をスピンコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.50 μm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、マスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルを、KLA2112機(KLAテンコール(株)製)により現像欠陥数を測定した(Threshold12、Pixel Size=0.39)。

(2) 現像欠陥数-II

上記(1)現像欠陥数-Iにおいて、露光しない以外は、加熱、現像、リンス、乾燥したサンプルについて同様に行い現像欠陥数を測定した。

【0071】

(画像評価法)

上記(1)現像欠陥数-Iと同様に、0.50 μm のレジスト膜を形成し、この膜について、露光、加熱、現像、リンス、乾燥した。その後、膜厚を膜厚計により測定し、残膜率〔(処理後の膜厚/処理前の膜厚)×100〕を算出した。

さらに、形成された0.25 μm ラインパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、プロファイルを調べた。矩形な形状をしているものを○で表し、そうでないものを×で表した。

【0072】

【表 1】

表-1 ポジ型感光性樹脂組成物の処方

	重合体	光酸発生剤	酸分解性 低分子化 合物	含窒素塩基 性化合物	界面活性剤	溶剤
実施例1	A	PAG-1	---	N-1	W-1	S-1
実施例2	B	PAG-1	---	N-2	W-1	S-1
実施例3	C	PAG-1	---	N-3	W-1	S-1
実施例4	D	PAG-1	---	N-4	W-2	S-1
実施例5	B	PAG-1	化合物a	N-1	W-2	S-1
実施例6	C	PAG-1	化合物a	N-2	W-3	S-1
比較例1	A	PAG-1	---	---	---	S-1
比較例2	B	PAG-1	---	---	W-1	S-1
比較例3	C	PAG-1	---	N-3	---	S-1
比較例4	D	PAG-1	---	N-4	W-4	S-1
比較例5	B	PAG-1	化合物a	---	---	S-1

【0073】

表1中の各記号は、下記の通りである。

PAG-1：トリフェニルスルホニウムトリフレート

N-1：ヘキサメチレンテトラミン

N-2：1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン

N-3：1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン

N-4：1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン

W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素およびシリ
コーン系）

W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）
（シリコーン系）

W-4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0074】

【表 2】

表-2 現像欠陥数測定結果

	現像欠陥数- I	現像欠陥数- II
実施例1	4	11
実施例2	2	5
実施例3	5	15
実施例4	4	7
実施例5	0	2
実施例6	0	1
比較例1	62	340
比較例2	36	130
比較例3	42	165
比較例4	3	8
比較例5	23	35

【0075】

【表3】

表-3 レジストの画像性能

	残膜率(%)	プロファイル
実施例1	99.9	○
実施例2	99.7	○
実施例3	99.4	○
実施例4	99.2	○
実施例5	100.0	○
実施例6	100.0	○
比較例1	99.2	○
比較例2	99.0	○
比較例3	99.0	○
比較例4	94.2	×
比較例5	99.2	○

【0076】

表2及び表3の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は、いづれも現像欠陥が極めて少なく、矩形なプロファイルが形成されていた。

一方、(C)含窒素塩基性化合物及び(D)界面活性剤を用いない比較例1及び比較例5、(D)界面活性剤を用いたものの、(C)含窒素塩基性化合物を用いない比較例2、(C)含窒素塩基性化合物を用いたものの、(D)界面活性剤を用いない比較例3は、いずれも現像欠陥数が多かった。比較例4は、界面活性剤として本発明で特定されたものでないものを用いた例であり、現像欠陥は比較的少なかったが、レジストプロファイルに劣っていた。

【0077】

実施例7～14、比較例6、7

(感光性樹脂組成物の調製)

感光性樹脂成分を調製するに当たって、下記表-4に記載した成分、即ち、合成例2～4で合成した重合体B～D、光酸発生剤として上記(PAG-1)又はトリフ

エニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート (PAG-2)、合成例 5 で合成した酸分解性低分子化合物、含窒素塩基性化合物、界面活性剤、溶剤を表-4 に記載の種類、重量割合で配合した。表-4 で点線が付されているものは、その成分を用いなかったことを意味する。

各成分を混合後、 $0.1\mu\text{m}$ のテフロンフィルターにより濾過して感光性樹脂組成物を調製した。表-5 は感光性樹脂組成物の構成成分の比率を示す。

【0078】

【表 4】

表一 4 ポジ型感光性樹脂組成物の処方

	重合体 (A)		光酸発生剤 (B)		酸分解性化合物 (C)		含窒素塩基性化合物 (D)		界面活性剤 (E)		溶剤 (F)	
実施例7	B	14.69	PAG-2	0.300	---	--	N-3	0.005	W-1	0.001	S-1	85.00
実施例8	B	13.34	PAG-1	0.150	化合物a	1.50	N-2	0.008	W-1	0.001	S-3	86.49
実施例9	C	14.84	PAG-1	0.150	---	--	N-2	0.008	W-2	0.009	S-5/ S-6	72.24/ 12.74
実施例10	D	13.84	PAG-2	0.150	化合物a	1.00	N-4	0.001	W-3	0.020	S-1/ S-2	59.50/ 25.50
実施例11	C	14.55	PAG-2	0.450	---	--	N-2	0.003	W-1	0.001	S-3/ S-4	59.50/ 25.50
比較例6	C	14.42	PAG-1	0.087	---	--	N-3	0.057	---	--	S-1	85.44
比較例7	D	14.83	PAG-1	0.150	---	--	N-4	0.008	W-4	0.015	S-3	85.00
実施例12	C	14.42	PAG-1	0.087	---	--	N-3	0.057	W-1	0.072	S-1	85.36
実施例13	B	13.27	PAG-2	0.150	化合物a	1.50	N-2	0.008	W-3	0.075	S-3	85.00
実施例14	D	14.25	PAG-1	0.750	---	--	N-2	0.002	W-3	0.001	S-1	85.00

【0079】

PAG-1、N-2、N-3、N-4、W-1、W-2、W-3、W-4、S-1は、上記表-1に記載の化合物と同じである。

PAG-2:トリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート

S-2:プロピレングリコールモノメチルエーテル

S-3:乳酸エチル

S-4:3-エトキシプロピオン酸エチル

S-5:プロピレングリコールモノプロピルエーテルプロピオネート

S-6:2-ヘプタノン

【0080】

【表5】

表-5 感光性樹脂組成物の構成成分の比率	(B)/(C)比	(A)/(D)比
実施例7	60.0	14690
実施例8	18.8	13340
実施例9	18.8	1649
実施例10	150.0	692
実施例11	150.0	14550
比較例6	1.5	---
比較例7	18.8	989
実施例12	1.5	200
実施例13	18.8	177
実施例14	375.0	14250

【0081】

このように調製された感光性樹脂組成物につき、下記方法により現像欠陥数及びレジストの画像性能を評価した。現像欠陥数の評価結果を表-6に画像性能の評価結果を表-7に示した。

(現像欠陥数の評価方法)は、上記実施例1～6のところで示した方法と同様の方法でおこなった。

【0082】

(画像評価法)

スピナーにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリュワーサイエンス社製反射防止膜DUV-42を600Å均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で乾燥した後、190℃で240秒間加熱乾燥を行った。その後、各感光性樹脂組成物をスピナーで塗布し130℃で90秒乾燥を行い0.50 μm のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに130℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、レジストラインパターンを得た。その後、膜厚を膜厚計により測定し、残膜率を前述の如く算出した。

【0083】

さらに、形成された0.25 μm ラインパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、プロファイル調べた。矩形な形状をしているものを○で表し、テーパ形状のものを×で表した。なお矩形ではあるが、底状の形状のものは△で表した。

感度は0.25 μm のマスクパターンを再現する露光量を示す。

解像力は0.25 μm のマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を示す。

現像性は現像残渣の観察されなかったものを○、やや観察されたものを△で表した。

【0084】

【表 6】

表-6 現像欠陥数測定結果

	現像欠陥数-I	現像欠陥数-II
実施例7	0	1
実施例8	0	0
実施例9	0	1
実施例10	0	0
実施例11	1	0
比較例6	42	165
比較例7	4	9
実施例12	5	7
実施例13	1	2
実施例14	6	7

【0085】

【表 7】

表-7 レジストの画像性能

	残膜率(%)	感度 (mJ/cm ²)	解像力(μm)	プロファイル	現像性
実施例7	99.9	21	0.14	○	○
実施例8	100.0	20	0.14	○	○
実施例9	99.9	28	0.16	○	○
実施例10	100.0	17	0.14	○	○
実施例11	99.9	15	0.15	○	○
比較例6	99.0	64	0.17	○	○
比較例7	94.3	36	0.18	×	○
実施例12	99.4	59	0.17	○	△
実施例13	100.0	20	0.18	○	△
実施例14	98.2	16	0.20	△	○

【0086】

表-6、7の結果から明らかなように、特定の成分の特定の比率にした本発明の組成物は、現像欠陥が極めて少なく、いずれも矩形なプロファイルが形成されており、感度、解像力、現像性が優れていた。

【0087】

【発明の効果】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、現像欠陥が極めて少なく、しかも特にA

r Fエキシマレーザー光を露光光源とする場合、感度、解像力、現像性が良好で、優れたパターンプロファイルを示す。このため半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 露光光源として、深紫外線、特に Ar F エキシマレーザー光を用いた場合、感度、解像力、現像性、残膜率、レジストプロファイルが優れるとともに、現像欠陥の問題を生じないポジ型感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、活性光線の照射により酸を発生する化合物、含窒素塩基性化合物、並びにフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100073874

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル
2 8 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 萩野 平

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル
2 8 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル
2 8 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 添田 全一

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル
2 8 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル
2 8 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社